

Approved For Release STAT  
2009/08/31 :  
CIA-RDP88-00904R000100130

Dec 1988

Approved For Release  
2009/08/31 :  
CIA-RDP88-00904R000100130

25 YEAR RE-REVIEW



Вторая Международная конференция  
Организации Объединенных Наций  
по применению атомной энергии  
в мирных целях

A/CONF/15/P/2293  
USSR  
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

РАДИОЛИЗ И РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

Н.А.Бах, В.И.Медведовский, В.В.Сараева

Радиолиз и радиационное окисление органических соединений играют существенную роль в разнообразных процессах, происходящих под действием ионизирующих излучений. Последние могут являться нежелательным фактором, нарушающим правильное течение процесса или наоборот основным агентом, вызывающим желательные реакции.

В современной технологии разделения радиоактивных изотопов все большее значение приобретают процессы экстракции неорганических компонентов из водных растворов органическими растворителями. Протекающие при этом с участием или без участия воды и кислорода разнообразные реакции радиолиза и радиационного окисления органического компонента могут влиять на процесс экстракции и поэтому представляют интерес.

Настоящий доклад посвящен результатам некоторых исследований, проводившихся в Академии наук СССР и в Московском государственном университете. В докладе рассматриваются вопросы, связанные с влиянием излучения на экстракцию плутония простыми эфирами из водных растворов и радиационные превращения, протекающие в чистых эфирах и в их водных растворах.

I. Влияние излучения на экстракцию плутония  
простыми эфирами

Во время экстракции излучение радиоактивных изотопов действует на водный раствор неорганических соединений, насыщенный органическим растворителем, и на насыщенный водой растворитель с перешедшими в него компонентами. В рассматриваемой работе исследованию подвергались раздельно водная и неводная фазы, причем внутреннее излучение изотопов моделировалось электронным потоком с энергией ~1 Мэв при мощности дозы  $4\text{-}6 \times 10^{17}$  эв/см<sup>3</sup> сек и рентгеновскими

-2-

лучами с энергией 80 кв при мощности дозы  $3-5 \times 10^{16}$  эв/см<sup>3</sup> сек.

Как известно, плутоний экстрагируется простыми эфирами из водных растворов только в шестивалентном состоянии. Поэтому любые процессы, приводящие к его восстановлению, нарушают полноту экстракции. Для выяснения условий радиационного восстановления плутония авторы исследовали влияние излучения на его валентность в насыщенных этиловым эфиром водных растворах, содержащих  $10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \sim 1$  моль/л  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 0,3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 9 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 0,1-0,5 экв/л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . После поглощения определенной дозы  $\text{Pu(III)} + \text{Pu(IV)}$  отделялись от  $\text{Pu(V)} + \text{Pu(VI)}$  экстракцией эфиром или соосаждением на сульфате лантана. Концентрации восстановленной и окисленной формы определялись  $\alpha$  - счетом. В тех же растворах определялась концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  полярографически на фоне 1 н КОН. Кроме того, в растворах, содержащих частично или полностью те же компоненты в различных сочетаниях, альдегиды определялись колориметрически по Шиффу, нитриты колориметрически по Гриссу и перекиси йодометрически.

На рис. 4 представлены кривые изменения валентности плутония и концентрации  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в растворах приведенного выше состава в зависимости от дозы и исходной концентрации.

Как видно, под действием излучения шестивалентный плутоний восстанавливается. При концентрации 0,1 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с самого начала облучения наблюдается медленное восстановление  $\text{Pu(VI)}$ , которое резко ускоряется при достижении дозы  $2-3 \times 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>, когда концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  падает до  $\sim 0,02$  н. При повышении начальной концентрации  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до 0,25 н восстановление плутония начинается лишь при дозе  $\sim 1 \times 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup>. Одновременно восстанавливается и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , однако его концентрация еще достаточно велика ( $\sim 0,1$  н) при начале восстановления  $\text{Pu(VI)}$ . Наконец, в присутствии 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  восстановление  $\text{Pu(VI)}$  начинается также при дозе  $\sim 1 \times 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup>, но концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в это время  $\sim 0,3$  н.

В то время как в исходных растворах рассматриваемого состава  $\text{Pu(IV)}$  легко переходит при обычной температуре в  $\text{Pu(VI)}$  при поглощении малых количеств энергии (начало облучения), окисление  $\text{Pu(IV)}$ , появившегося в растворах, поглотивших значительное количество энергии ( $\sim 1 \times 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup>), возможно в присутствии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  только при нагревании.

-3-

Из этого можно заключить, что при этих дозах в растворе накапливаются новые продукты, способные вызывать восстановление ионов плутония и не окисляющиеся бихроматом калия при обычной температуре.

На рис. 2 представлены значения валентности плутония в зависимости от дозы, определенные непосредственно после облучения и кипячения облученного раствора без добавления и с добавлением  $K_2Cr_2O_7$ . Кроме того, приведена кривая восстановления  $Cu$  (VI). Как видно, в начале восстановления  $Pu$  (VI), когда содержание  $K_2Cr_2O_7$  в растворе еще достаточно велико, нагревание приводит к обратному окислению и только при значительном снижении концентрации  $K_2Cr_2O_7$  нагревание облученного раствора становится недостаточным для полного окисления, которое требует добавочного  $K_2Cr_2O_7$ .

Прежде чем перейти к выяснению природы продуктов, образование которых связано с радиационным превращением этилового эфира, напомним коротко поведение плутония при действии излучения на ту же систему, содержащую только неорганические компоненты.

Как было показано нами ранее (1,2), в отсутствие солей урана и бихромата калия в азотнокислых растворах, содержащих ионы плутония различных валентностей в концентрации  $10^{-3}$ - $10^{-4} M$ , под действием рентгеновского и электронного излучения происходит только окисление, причем выход этого процесса снижается с увеличением концентрации ионов  $NO_3^-$  ( $0,3M$ - $2M$ ). В присутствии  $UO_2(NO_3)_2$  восстановление становится возможным, причем выход процесса зависит от соотношения концентраций компонентов. Введение  $K_2Cr_2O_7$  в концентрации  $0,1$  моль незадерживает начало восстановления  $Pu$  (VI) до полного исчезновения  $Cu$  (VI), после чего процесс протекает так же, как в растворах, не содержащих  $K_2Cr_2O_7$  до начала облучения. При более высоких концентрациях иона  $NO_3^-$  ( $3 M$  и выше) и ионов  $H^+$  ( $1,5 M$ ) восстановление  $Pu$  (VI) наступает до того, как полностью исчезнет  $K_2Cr_2O_7$ , даже при его начальной концентрации  $0,1$  Н. Для объяснения этих эффектов высказано предположение, что в растворах с содержанием  $HNO_3 + UO_2(NO_3)_2$  до нескольких молей на 1 л атомарный водород, возникающий при радиолизе воды, полностью захватывается ионами  $NO_3^-$  и  $UO_2^{++}$  и не может взаимодействовать с  $Pu$  (VI), концентрация которого на четыре порядка ниже. Восстановление  $Pu$  (VI) приписывается взаимодействию с возникающим ионом пятивалентного урана, который являет-

2743-49

-4-

ся энергичным восстановителем. Окисление плутония осуществляется радикалами OH и может полностью компенсировать восстановление при достаточно низкой концентрации  $UO_2(NO_3)_2$ . Введение  $K_2Cr_2O_7$  резко усиливает обратное окисление, что приводит к задержке начала восстановления.

Заметное ускорение процесса восстановления  $Pu(VI)$  при введении эфира должно быть связано с появлением за счет его радиационных превращений новых продуктов, являющихся достаточно эффективными восстановителями плутония. Для выяснения их природы исследовались водные растворы эфира, содержащие неорганические компоненты, входящие в рассматриваемую систему.

## II. Радиационные превращения этилового эфира в присутствии неорганических компонентов<sup>x)</sup>

Среди возможных продуктов превращения этилового эфира альдегиды обладают способностью восстанавливать шестивалентный плутоний. Поэтому вопрос об их образовании под действием излучения в рассматриваемых системах представляет непосредственный интерес. Для выяснения влияния различных компонентов на образование альдегидов были исследованы растворы следующих составов:

I. 0,3 н  $HNO_3$ ; вода, насыщенная эфиром;

II. 0,3 н  $HNO_3$ , ~1 M  $UO_2(NO_3)_2$ ; вода, насыщенная эфиром;

III. 0,3 н  $HNO_3$ , ~1 M  $UO_2(NO_3)_2$ , 0,3 н  $K_2Cr_2O_7$ ; вода, насыщенная эфиром.

IV. 0,3 н  $HNO_3$ , ~1 M  $UO_2(NO_3)_2$ ; эфир, насыщенный водой.

После облучения растворов в присутствии воздуха альдегиды определялись по Шиффу непосредственно в бесцветном растворе I и в конденсате после отгонки с парами воды во всех других случаях. В табл. I приведены значения выхода, вычисленного для доз  $2-4 \times 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>, предельная концентрация альдегида и доза, при которой она достигнута.

---

x) В работе участвовала Г.Г.Бабичева.

-5-

Таблица I

Выход альдегида при облучении водных  
растворов эфира

Раствор	G, молекулы/100 эв	Пределная концентрация, M	Доза, эв/см <sup>3</sup>
I	~ 10	0,17	3 x 10 <sup>21</sup>
II	~ 8	0,12	3 x 10 <sup>21</sup>
III	~ 3	0,12	5 x 10 <sup>21</sup>
IV	~ 10	0,35	4 x 10 <sup>21</sup>

Как видно, альдегид образуется со значительным выходом в растворах, содержащих  $\text{HNO}_3$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , но в присутствии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  выход резко снижается. С другой стороны, восстановление  $\text{Cr}$  (VI) резко ускоряется и идет значительно глубже в присутствии эфира. На рис.3 представлено образование альдегида в присутствии и отсутствие  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и восстановление  $\text{Cr}$  (VI) в присутствии и отсутствие эфира в растворах, содержащих 0,3 М  $\text{HNO}_3$  и ~1 М  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ; концентрация 0,3 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Таким образом, насыщение растворов этиловым эфиром приводит не только к образованию альдегида, способного восстанавливать шестивалентный плутоний, но и к резкому ускорению падения концентрации  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , препятствующего восстановительной реакции.

Эти данные привели нас к выводу о необходимости изучения радиационных процессов в простых эфирах и их водных растворах при отсутствии неорганических компонентов и влияния на эти процессы растворенного кислорода. В появившихся недавно статьях Ньютона (3,4), в которых основное внимание уделено составу газообразных продуктов, приведены результаты систематических исследований радиолиза бескислородных эфиров различного строения. В литературе нет данных ни по радиационному окислению чистых эфиров, ни по действию излучения на их водные растворы.

III. Радиационные превращения в водных растворах  
изопропилового и этилового эфиров\*)

**Методика эксперимента.** Растворы, предварительно насыщенные

\*) В работе участвовали Н.С.Колосова и В.Ф.Цуриков.

-6-

кислородом, азотом или водородом, подвергались действию рентгеновских лучей с энергией 200 кв при мощности дозы  $2,5-3 \times 10^{15}$  эв/см<sup>3</sup> сек. Облучение производилось в замкнутых ячейках с мембраной. В жидкой фазе образуются следующие продукты:

перекиси, определяющиеся с титановым раствором, т.е. легко гидролизующиеся гидроперекиси эфира (5) или перекись водорода; рассмотрение кинетики взаимодействия с КF (6) приводит к выводу, что образуется перекись водорода;

карбонильные соединения: в растворах изопропилового эфира обнаружен только ацетон, определявшийся колориметрически по реакции с салициловым альдегидом (7), в опытах с этиловым эфиром образуются ацетальдегид и менее 1% формальдегида, которые определялись суммарно, как 2,4-динитрофенилгидразоны (8);

спирты определялись спектрофотометрически в виде алкилнитритов (9);

кислоты титровались с индикатором тимоловым синим.

В настоящей работе газообразные продукты не исследовались.  
Очистка эфиров. Эфиры длительно выдерживались над  $FeSO_4$  для разрушения перекисей. Изопропиловый эфир освобождался от карбонильных соединений обработкой 2,4-динитрофенилгидразином, а этиловый эфир от альдегидов длительным кипячением над металлическим натрием в присутствии метилового спирта, с последующей отмыткой, сушкой и отгонкой над металлическим натрием в атмосфере азота в обоих случаях. Концентрация насыщенного водного раствора изопропилового эфира равна 0,02 моль/л, этилового эфира ~1 моль/л.

### Выводы

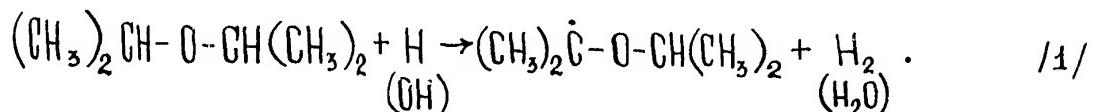
При облучении 0,02 М раствора изопропилового эфира, насыщенного азотом, образуются ацетон с выходом G=3,0 и спирт с выходом G = 1. При насыщении водородом ацетон образуется также с выходом G = 3, но спирт не образуется. Перекись водорода отсутствует в обоих случаях.

При насыщении кислородом образуются с одинаковым начальным выходом G = 1,40 ацетон и спирт, и, кроме того, с выходом G = 1,45 перекись водорода.

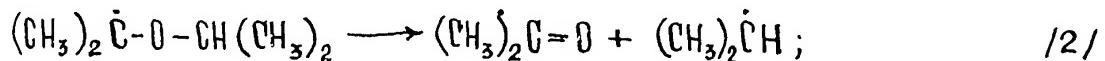
Кислоты при облучении изопропилового эфира, насыщенного кислородом, не образуются.

-7-

Поскольку при концентрации 0,02 М прямым действием излучения можно пренебречь, протекающие реакции обусловлены взаимодействием молекулы эфира с первичными продуктами радиолиза воды Н и ОН. При этом от изопропилового эфира должен оторваться наиболее подвижный атом водорода у вторичного углерода:



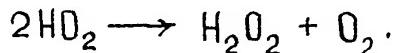
Вероятным механизмом образования ацетона и спирта является распад этого радикала и последующее присоединение ОН, согласно реакциям:



Отсутствие спирта при облучении раствора, насыщенного водородом, показывает, что радикалы ОН достаточно эффективно удаляются из раствора по реакции



Из равенства выходов ацетона при насыщении раствора азотом и водородом далее следует, что скорости взаимодействия радикалов Н и ОН с молекулой эфира близки. Существенное снижение начального выхода ацетона при насыщении кислородом показывает, что радикал НО<sub>2</sub>, образующийся за счет атомарного водорода, практически не способен отнять Н у молекулы эфира. Радикалы НО<sub>2</sub> расходуются на образование перекиси водорода по реакции



Перекись водорода сначала накапливается, а затем быстро распадается; одновременно резко возрастает выход ацетона, как это видно из рис.4. Для подтверждения связи между обоими эффектами поставлены опыты с добавкой Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до начала облучения. Как видно из рис.5, на котором представлены данные, полученные с

-8-

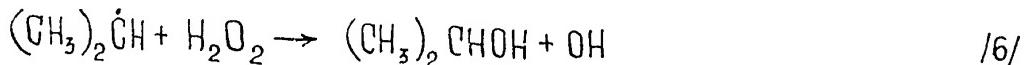
растворами, насыщенными азотом и водородом, распад перекиси и здесь сопровождается образованием ацетона с высоким выходом. Когда концентрация перекиси водорода становится достаточно низкой, выход образования ацетона падает до значения начального выхода в растворе, насыщенном азотом или водородом. Соответственные значения выхода приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы продуктов радиолиза водного раствора изопропилового эфира во время быстрого распада  $H_2O_2$ .

Условия опыта		Выходы продуктов при распаде $H_2O_2$ , молекулы/100 эв			Выходы продуктов после распада $H_2O_2$ , молекулы/100 эв G (ацетон)
Насыщение газом	Добавка $H_2O_2$ , М	G (ацетон)	G (спирт)	G (- $H_2O_2$ )	
$O_2$	0	5-6	0	5	$1,4 \pm 0,15$
$O_2$	$6 \times 10^{-4}$	6-7	$1,8 \pm 0,2$	4-5	-
$N_2$	$6 \times 10^{-4}$	7	$1,7 \pm 0,2$	5	$3,0 \pm 0,1$
$H_2$	$6 \times 10^{-4}$	7	$1,7 \pm 0,2$	5	$3,0 \pm 0,1$

Сравнительно высокие значения выходов распада  $H_2O_2$  и одновременного образования ацетона указывают на протекание процессов с короткими цепями. Распад  $H_2O_2$  может происходить при участии атомов H или изопропильных радикалов по реакциям:



В последнем случае возможно развитие цепей. На участие радикалов  $i-C_3H_7$  в распаде перекиси указывает образование спирта в атмосфере  $H_2$  в опытах с добавкой  $H_2O_2$ . Отсутствие  $H_2O_2$  при облучении растворов изопропилового эфира, насыщенных  $H_2$  и  $N_2$ , очевидно, связано с реакциями /5/ и /6/.

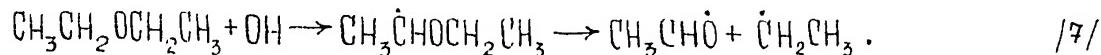
Исследование радиационных превращений в водных растворах диэтилового эфира от 0,5 м до  $2 \times 10^{-3}$  м показало, что образование перекиси водорода и карбонильных соединений, в данном случае ацетальдегида, и их последующие превращения аналогичны описанным выше для пропилового эфира, но отличаются по значениям выходов,

-9-

которые соответствуют для перекиси водорода  $G = 2,2$  и для ацетальдегида  $G = 1,0$ . В насыщенном растворе этилового эфира ( $\sim 1$  м) наблюдается по сравнению с  $0,5$  М и более низкими концентрациями заметное увеличение начального выхода ацетальдегида, достигающего  $G = 6$ , что, по-видимому, связано с прямым действием излучения на эфир, поскольку в 1 м растворе до 10% энергии излучения поглощается молекулами эфира.

В отличие от изопропилового эфира в этиловом эфире, насыщенном кислородом, образуется кислота с выходом  $G = 0,42$  в 1 м растворе. На рис. 6а представлены в зависимости от дозы кривые накопления ацетальдегида и кислоты, а на рис. 6в перекиси водорода при различных концентрациях этилового эфира.

Как и в случае изопропилового эфира в присутствии кислорода в ограниченном количестве образующаяся перекись водорода накапливается до определенной концентрации и затем быстро распадается с дополнительным образованием карбонильных соединений. Сравнение выходов показывает, что ацетальдегид значительно эффективнее подвергается дальнейшим превращениям, чем ацетон. Однако эти превращения не приводят к окислению альдегида в кислоту, как это видно из постоянства выхода кислоты, при изменении выхода альдегида. Схема образования альдегида аналогична принятой выше в случае изопропилового эфира:



Независимое образование кислоты с меньшим выходом можно приписать более редким реакциям:



Аналогичная схема была предложена для образования кислот при радиационном окислении углеводородов (10). Характерное прохождение концентрации перекиси водорода через максимум при облучении водных растворов органических соединений в присутствии ограниченно-го количества кислорода отмечено в ряде систем - Джейсон, Сколс и Вейсс (11) описывают распад перекиси с одновременным образованием дополнительных количеств ацетальдегида при облучении водного раствора этилового спирта в присутствии воздуха. Высокий выход альдегида при распаде перекиси ( $G \sim 7,5$ ) в этой работе также

-10-

можно объяснить короткими цепями, развивающимися при взаимодействии с органическим радикалом (реакция /6/), например с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOH}$ . В аналогичных условиях распад перекиси при облучении водных растворов бензола, описанный в работе Сворского (2) и в подробном исследовании Фанга и Бэртона (13), не приводит к увеличению выхода фенола, вероятно, вследствие того, что фенильный радикал не взаимодействует с перекисью водорода.

#### IV. Радиолиз и радиационное окисление изопропилового и этилового эфиров в органической фазе<sup>x)</sup>

Облучение проводилось в тех же условиях, как и в случае водных растворов, при насыщении эфира кислородом или азотом. Результаты, полученные в последнем случае, можно сравнивать с данными, опубликованными недавно Ньютоном для радиолиза обезгаженного изопропилового эфира (4), поскольку азот можно в данном случае считать инертным газом.

##### а) Изопропиловый эфир

После облучения в отсутствие кислорода в жидкой фазе определялись карбонильные соединения и спирты; кислоты и перекиси в этих условиях обнаружены не были.

На рис.7 представлены данные по накоплению спиртов и суммы карбонильных соединений, определенных в виде динитрофенилгидразонов. Как показал опыт, начальный выход карбонильных соединений в большой степени зависит от чистоты исходного эфира, особенно в отношении примесей карбонильных соединений, в присутствии которых выход снижается. Только после очистки исходного эфира динитрофенилгидразином удалось получить воспроизводимые результаты, как это показано на рис.7, на котором кривая I объединяет результаты ряда опытов. Начальное значение выхода равно  $G \sim 10$ . Но после достижения концентрации  $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ M}$  при дозе  $\sim 2 \times 10^{19} \text{ эв}/\text{см}^3$  рост концентрации резко замедляется и дифференциальный выход становится равным  $\sim 2$ . Низкие значения выхода  $G \sim 3$ , приведенные Ньютоном для различных видов излучения, по-видимому, объясняются тем, что они определялись при существенно более высоких дозах, чем наши, в условиях когда начальный участок не принимался во внимание.

<sup>x)</sup> В работе участвовали Б.Я.Ладыгин и Нам Чан Сун.

-II-

Получающееся среднее значение выхода удовлетворительно сходится с вытекающим из наших данных. Предположение, что наблюдаемое снижение выхода, начиная с доз  $\sim 2 \times 10^{19}$ , связано с накоплением карбонильных соединений, подтверждается тем, что при введении в эфир ацетона до облучения выход с самого начала равен  $G \sim 2,5$ .

Хроматографический анализ облученного эфира, поглотившего  $\sim 3 \times 10^{19}$  эв/см<sup>3</sup>, показывает наличие ацетальдегида, ацетона и длинноцепочного метилкетона, возможно метилизобутилкетона, составляющего основную часть смеси. В отличие от карбонильных соединений выход спиртов остается постоянным в исследованной области. Его значение  $G = 0,7$  хорошо согласуется с приведенным Ньютоном.

В присутствии кислорода резко возрастает выход карбонильных соединений и спиртов и появляются, кроме того, перекисные соединения и кислоты. Результаты представлены на рис.8. Высокий выход карбонильных соединений ( $G \sim 25$ ) и перекисей ( $G \sim 20$ ) указывает на цепной механизм их образования. Как и в отсутствие кислорода, основным карбонильным соединением при больших дозах является длинноцепочный метилкетон, но появляется новый компонент - формальдегид. Определенные с титановым реагентом перекиси, по-видимому, являются только гидроперекисями эфира, так как перекись водорода не была обнаружена по специфической реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  и этиловым эфирам при подкислении уксусной кислотой (5). Выход спирта возрастает до  $G = 2,2$ , а кислоты появляются с выходом  $G = 1,5$ , т.е. прирост выхода спирта при облучении в присутствии кислорода равен выходу кислоты. Так же, как в отсутствие кислорода, наличие примесей в исходном эфире резко влияет на начальный выход и накопление карбонильных соединений, но ни перекиси, ни спирты, ни кислоты такой зависимости не обнаруживают. Исследованные продукты образуются с одинаковым выходом в эфире, насыщенном водой, и в тщательно высушенном эфире.

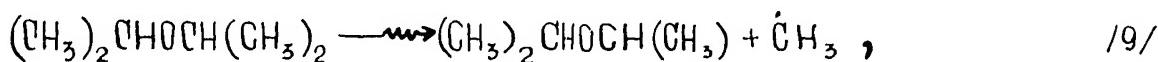
Не вдаваясь в детальное рассмотрение механизма протекающих процессов, что требует более полного знания природы всех образующихся продуктов и их выходов, можно высказать некоторые соображения о путях образования исследованных соединений.

При радиолизе и радиационном окислении чистого изопропилового эфира появляется по сравнению с действием излучения на водные растворы ряд новых продуктов: в отсутствие кислорода ацетальдегид и длинноцепочный метилкетон, в присутствии кислорода, кроме того,

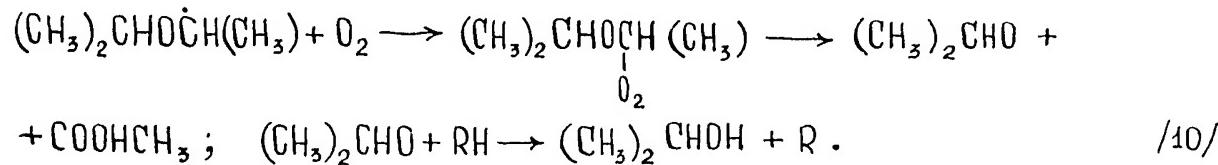
2743-49

-12-

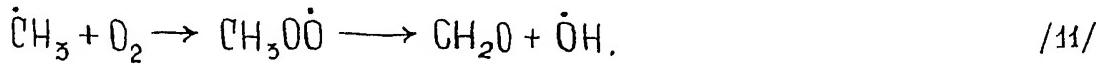
формальдегид, гидроперекись эфира, кислоты. Это связано с большим разнообразием радикалов, возникающих в результате процессов, следующих за первичными актами ионизации и возбуждения молекул эфира, по сравнению с разбавленными водными растворами, в которых образование органических радикалов определяется только реакциями с участием Н и OH. При облучении чистого эфира, кроме связей С-H, разрываются связи С-C и С-O. Разрыв связи С-H с возникновением эфирного радикала  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  и его последующим распадом является, как и в водных растворах, источником ацетона и изопропильного радикала, а присоединение кислорода к этому радикалу приводит к образованию гидроперекисей эфира. В результате разрыв по связи С-C, согласно



могут образоваться при взаимодействии с кислородом кислота и эквивалентное количество спирта:



Кроме того, из радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  может образоваться формальдегид по реакции:



Наконец, разрыв по связи С-O с появлением радикалов  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HO}$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$  непосредственно приводит к образованию ацетальдегида.

Второй отличительной особенностью радиационных процессов в чистом эфире является развитие цепных реакций как в присутствии, так и в отсутствие кислорода. Это, очевидно, связано с более благоприятными, чем в разбавленных водных растворах, условиями для отрыва радикалами атомов водорода от молекул эфира. Так, при образовании ацетона из эфирного радикала по реакции /2/ появляющийся одновременно изопропильный радикал может вести цепь, отрывая атом водорода от молекулы эфира. Цепи в этом случае короткие ( $G \sim 10$ ), и их разрыв, по-видимому, обусловлен взаимодействием с ацетоном, поскольку при повышении концентрации последнего механизм перестает быть цепным и выход падает до  $G \sim 2$ . В присутствии

-13-

молекулярного кислорода образование карбонильных соединений может, кроме того, развиваться по цепному механизму ( $G \sim 25$ ) благодаря распаду перекисного радикала на кетон и радикал OH, который взаимодействует далее с молекулой эфира. Аналогичным образом происходит образование гидроперекисей ( $G \sim 20$ ), при котором цепь ведет перекисный радикал.

### б) Этиловый эфир

При облучении этилового эфира, насыщенного кислородом, образуются карбонильные соединения с начальным выходом  $G \sim 15$  и перекиси с начальным выходом  $G \sim 40$ . Как и в случае пропилового эфира, такие выходы требуют допущения коротких цепей, возникающих за счет присоединения  $O_2$  к радикалам  $CH_3CHOCN_2CH_3$  или  $C_2H_5$  и последующего распада перекисных радикалов или присоединения к ним водорода. Более низкие, чем в изопропиловом эфире, значения выхода указывают на меньшую подвижность водорода в метиленовой, чем в изопропиловой группе, примыкающей к кислороду.

Приведенные данные показывают, что при облучении простых эфиров образуются значительные количества продуктов радиолиза и радиационного окисления. Их выход составляет несколько молекул на 100 эв в водной фазе, а в органической может достигать десятков молекул в присутствии молекулярного кислорода, когда образование перекисей и карбонильных соединений происходит по цепному механизму. И те и другие продукты могут играть роль восстановителей по отношению к ионам переменной валентности с достаточно высоким окисительно-восстановительным потенциалом.

При экстракции валентность иона в водной фазе часто является существенной. Хотя накопление радиационных продуктов здесь меньше, чем в самом растворителе, надо учитывать, что при одновременном поглощении энергии в обеих контактирующих фазах, продукты, образующиеся с большим выходом в органической фазе, могут переходить в водную.

В системах, содержащих несколько неорганических компонентов, способных окисляться и восстанавливаться, возможны многообразные конкурирующие реакции с участием органического компонента. Эти сложные взаимодействия, которые нелегко поддаются исследованию и интерпретации, могут оказываться благоприятно или неблагоприятно на накопление различных конечных продуктов.

2743-49

Так, выше было показано, что в насыщенном водном растворе эфира, содержащем азотную кислоту и азотокислый уранил, концентрация ацетальдегида растет при облучении без исключения воздуха с выходом  $\sim 8$  до довольно больших доз, достигая 0,10-0,12 м/л при  $3 \times 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup>.

Значимость рассматриваемых эффектов при экстракцииadioактивных изотопов зависит от суммарной дозы поглощенной энергии, которая, в свою очередь, определяется активностью раствора и продолжительностью операций.

#### Л и т е р а т у р а

1. Попов Н.И., Медведовский В.И., Бах Н.А., Атомная энергия, 1958, том 4, вып.2., стр.154
2. Попов Н.И. В печати
3. Newton A.S., J.Phys.Chem., 1957, 61, 1485
4. Newton A.S. J.Phys.Chem., 1957, 61, 1490
5. Иванов К.И., Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, М.-Л. Гостоптехиздат, 1949, стр.118
6. Codle R.O., Huff H., J.Phys.Coll.Chem., 1950, 54, 1191
7. Блок Р., Воллинг Д., Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, М., ИЛ, 1949, стр.231
8. Lappin G.R., Clark L.C., Anal.Chem., 1951, 23, 541.
9. Щукарев С.А., Адреев С.Н., Островская И.А., 1954, ЖАХ 9, 354
10. Бах Н.А., Попов Н.И., Сборник работ по радиационной химии, М, изд.АН СССР, 1955, стр.156
11. Jayson G.G., Scholes G., Weiss J., J.Chem.Soc., 1957, 1358
12. Sworski T.J., J.Chem.Phys., 1952, 20, 1817
13. Phung P.V., Burton M., Rad.Res., 1957, 7, 199

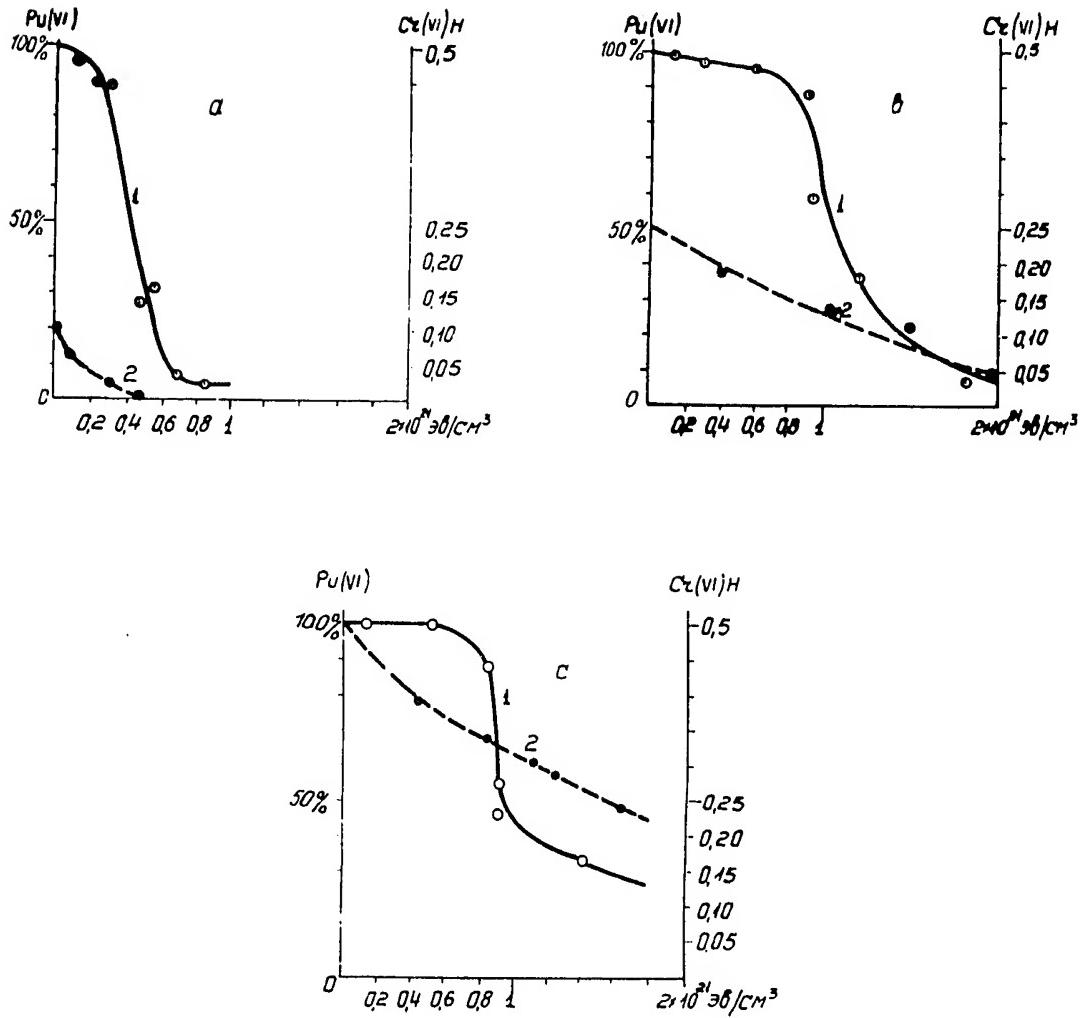


Рис.1. Зависимость валентности плутония и концентрации от дозы: 1 - восстановление  $\text{Pu}(\text{VI})$ ; 2 - восстановление  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Исходная концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : а - 0,1 н; б - 0,25 н; в - 0,5 н

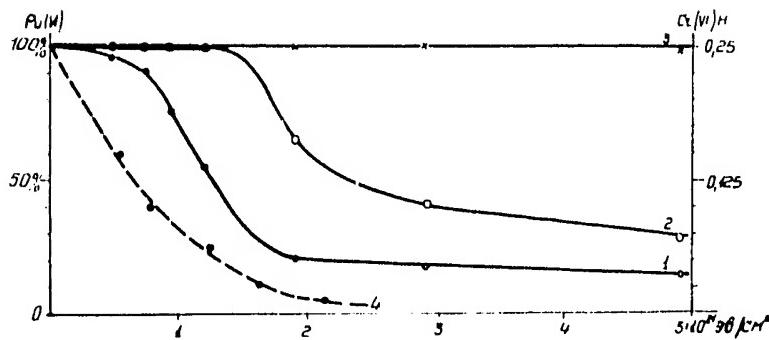


Рис.2. Зависимость валентности плутония от дозы при различной обработке облученного раствора:  
 1 - непосредственно после облучения;  
 2 - кипячение без добавления  $K_2Cr_2O_7$ ;  
 3 - кипячение после добавления  $K_2Cr_2O_7$ ;  
 4 - восстановление  $K_2Cr_2O_7$

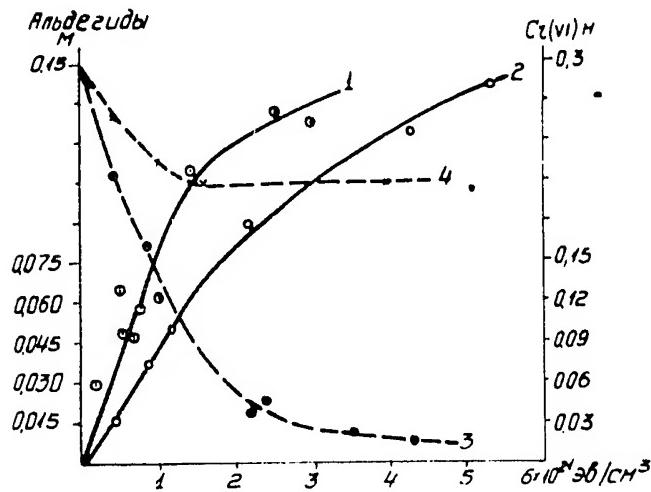


Рис.3. Накопление альдегидов и восстановление  $K_2Cr_2O_7$  при облучении:  
 1 - альдегиды в растворе II;  
 2 - альдегиды в растворе III;  
 3 -  $K_2Cr_2O_7$  в растворе III;  
 4 -  $K_2Cr_2O_7$  в растворе 0,3 M  $HNO_3$ ,  
 $2,2M UO_2(NO_3)_2$

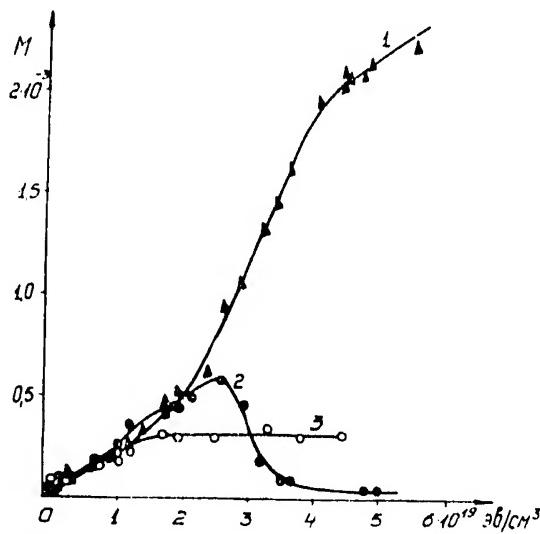


Рис.4. Образование продуктов при облучении водного раствора изопропилового эфира, насыщенного кислородом: 1 - ацетон; 2 - перекись водорода; 3 - спирт

2743-49

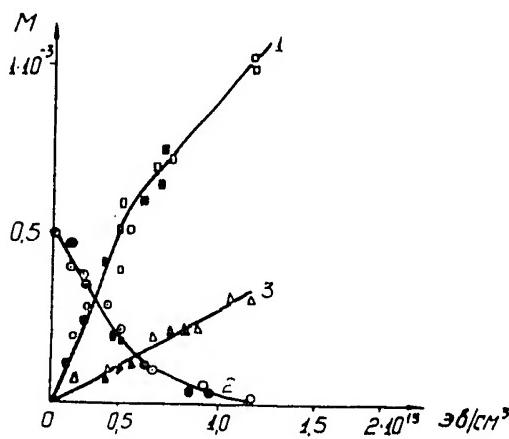


Рис.5. Влияние добавки  $H_2O_2$  на образование продуктов в водном растворе изопропилового эфира, насыщенном азотом и водородом: 1 - ацетон; 2 - спирт; 3 - перекись водорода; ●, ■, ▲ - насыщение водородом, ○, □, Δ - насыщение азотом

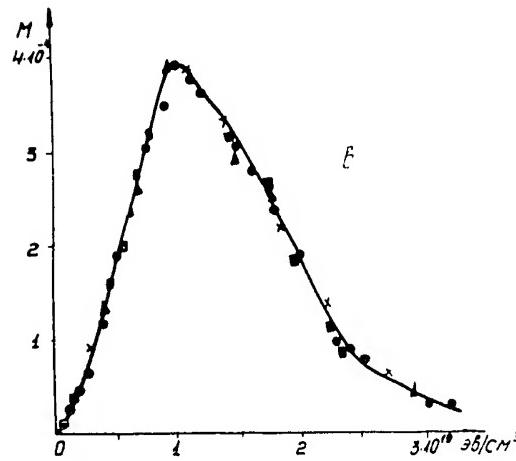
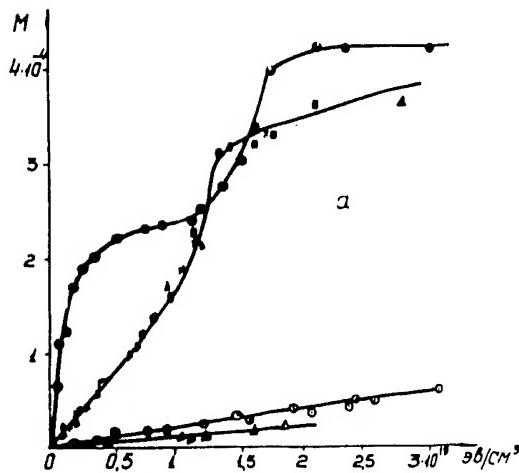


Рис.6. Образование продуктов при облучении водных растворов этилового эфира различных концентраций, насыщенных кислородом.

Ацетальдегид: 1 М эфир ● ; 0,5 М эфир ■ ;  
0,02 М эфир ▲ ; 0,002М эфир × .

Кислота: 1 М эфир ○ ; 0,5 М эфир Δ .

Перекись водорода: 1 М эфир ○ ; 0,5 М эфир □ ;  
0,02 М эфир ▲ ; 0,002М эфир ×

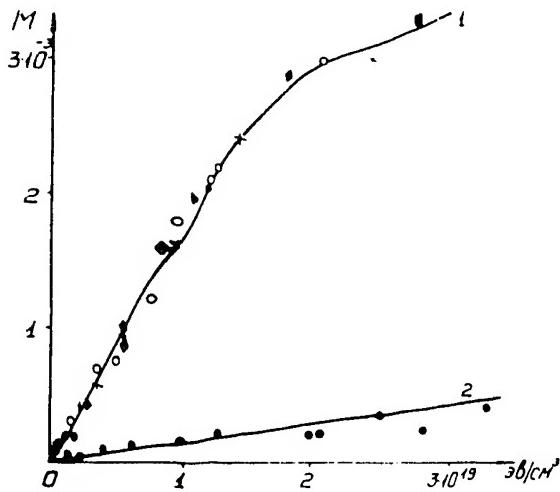


Рис.7. Образование продуктов при облучении чистого изопропилового эфира, насыщенного азотом:  
 1 - карбонильные соединения;  
 2 - спирты

2774-49

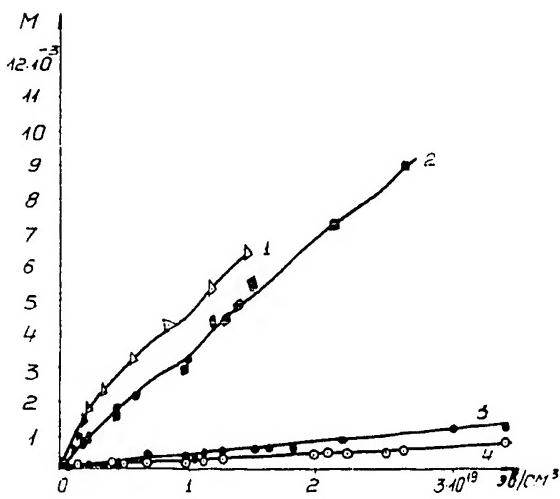


Рис.8. Образование продуктов при облучении чистого изопропилового эфира, насыщенного кислородом:  
 1 - карбонильные соединения;  
 2 - перекиси; 3 - спирты; 4 - кислоты